

9 Aromaten

9.15 Durchblick Zusammenfassung und Übung

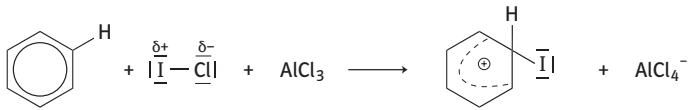
Zu den Aufgaben

A1

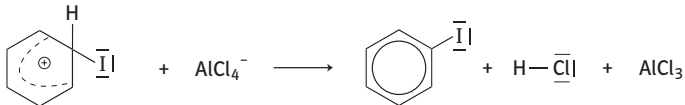
1. Aromaten sind ebene, cyclische Moleküle.
2. Das Ringmolekül weist ein durchgehendes System konjugierter Doppelbindungen auf.
3. Die Anzahl der delokalisierten Elektronen beträgt $4n+2$ ($n=0,1,2 \dots$) (Hückel-Regel), d.h., die Anzahl der delokalisierten Elektronenpaare ist ungerade.
4. Das Molekül zeigt eine besondere Stabilisierungsenergie.

A2

Elektrophiler Angriff und heterolytische Spaltung des Iodchloridmoleküls:

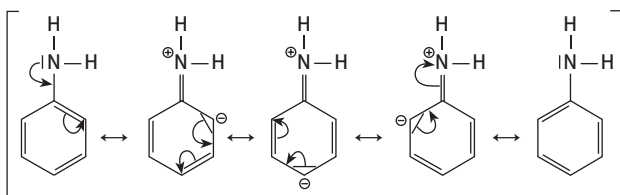


Deprotonierung und Rearomatisierung:



Das polare Iodchloridmolekül wird durch das Aluminiumchlorid noch stärker polarisiert. Es tritt mit den delokalisierten Ringelektronen des Benzolmoleküls in Wechselwirkung und wird heterolytisch gespalten. Das Chloratom hat eine höhere Elektronegativität als das Iodatome ($EN(\text{Cl}) = 3,0$; $EN(\text{I}) = 2,5$), deshalb wird das Chloratom formal zum Chloridion und vom Aluminiumchlorid gebunden. Das Iodatome wird formal zum Iodkation und wird an ein C-Atom des Benzolmoleküls gebunden. Es bildet sich ein Carbokation, in dem die positive Ladung über mehrere Atome delokalisiert ist. Unter Abgabe eines Protons und der Bildung eines Chlorwasserstoffmoleküls erfolgt die Rearomatisierung zum Produkt Iodbenzol.

A3 Die Aminogruppe ist ein aktivierender Substituent. Ein freies Elektronenpaar des N-Atoms tritt mit dem delokalisierten Ringelektronensystem in Wechselwirkung. Dadurch wird die Elektronendichte im Ring insgesamt größer (+M-Effekt):



Die negative Teilladung im Ring erleichtert den Angriff eines elektrophilen Teilchens.

A4

a) Die erste (linke) Grenzformel weist keine Ladungstrennung auf. Sie ist daher energetisch am günstigsten und trägt am meisten zur Mesomerie bei.

Hinweis: Diese Lösung folgt aus Kap. 9.4. Der Beitrag der anderen vier Grenzformeln zusammen ist allerdings größer. Dies führt dazu, dass das Stickstoffatom im Pyrrolmolekül eine positive Partialladung trägt (+0,24 Elementarladungen), obwohl es das elektronegativste Element im Molekül ist.

b) Pyrrol weist nur eine sehr geringe Basizität auf ($K_B \approx 2,5 \cdot 10^{-14}$), da das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom delokalisiert ist. Es ist mit in die Konjugation eingebunden, wodurch das Elektronenpaar kaum für die Bindung eines Protons zur Verfügung steht. Das Stickstoffatom bzw. Pyrrolmolekül ist nur schwer zu protonieren.

Hinweise:

Pyrrol gehört zu den aromatischen Heterocyclopentadienen, wie auch Furan und Thiophen.

An Pyrrol ist (ähnlich wie an Benzol) eine elektrophile Substitution möglich.

Der pK_B -Wert von Pyrrol ist 13,6. Pyrrol ist also eine schwächere Base als das SO_4^{2-} -Ion. Wenn ein Pyrrolmolekül als Base reagiert, wird eines der C-Atome protoniert, da das N-Atom eine positive Partialladung trägt.

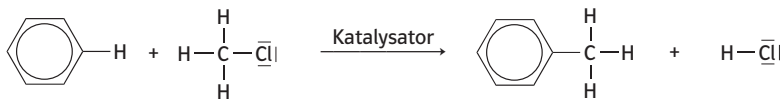
Die NH-Gruppe des Protons kann jedoch deprotoniert werden, ohne dass der aromatische Zustand verloren geht. Trotzdem ist Pyrrol eine extrem schwache Säure ($pK_S \approx 25$).

Eine Lösung der Aufgabe mit energetischer Begründung könnte folgendermaßen aussehen:

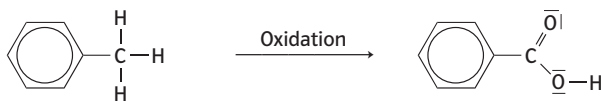
Pyrrol hat 6 delokalisierte Elektronen im Ring und gehört damit nach der Hückel-Regel zu den aromatischen Verbindungen. Der aromatische Zustand ist besonders stabil. Reagiert Pyrrol als Base, werden zwei der delokalisierten Elektronen zur Bindung des Protons benötigt. Das $C_4H_5NH^+$ -Kation ist folglich nicht aromatisch und damit viel weniger stabil. Das Gleichgewicht der Protonierungsreaktion liegt daher auf der Seite der Edukte.

A5

1. Herstellung von Toluol:



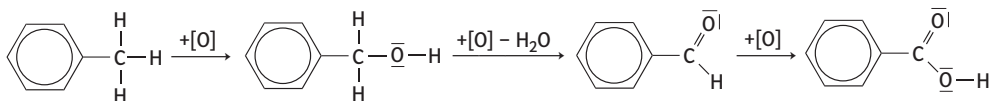
2. Oxidation von Toluol:



Hinweise:

Der erste Reaktionsschritt ist eine elektrophile Substitution. Man bezeichnet ihn als Friedel-Crafts-Alkylierung; als Katalysator ist z. B. Aluminiumchlorid geeignet.

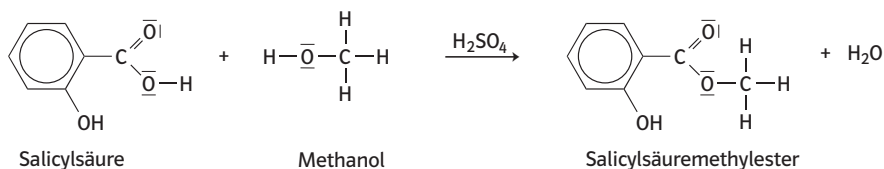
Der zweite Reaktionsschritt ist im Schülerbuch in Kap. 9.8 kurz beschrieben (Lesetext und B4). Er kann in folgende kleinere Schritte unterteilt werden:



Als Oxidationsmittel ist eine Lösung von Kaliumpermanganat mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure geeignet.

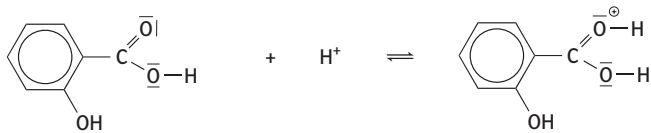
A6

6.1 Die Ausgangsstoffe für die Synthese von Salicylsäuremethylester sind Salicylsäure und Methanol. Schwefelsäure wird als Katalysator eingesetzt. Die Salicylsäure wird in einem deutlichen Überschuss an Methanol gelöst. Dadurch ist sichergestellt, dass die Salicylsäure sich vollständig löst. Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Der Überschuss an Methanol führt dazu, dass das Gleichgewicht stärker in Richtung des Reaktionsproduktes verschoben wird. Der Kolben ist das Reaktionsgefäß. Der Rückflusskühler sorgt dafür, dass während des Erhitzens kein Methanol an die Umgebung abgegeben wird. Außerdem beschleunigt das Erhitzen des Reaktionsgemisches die Geschwindigkeit der Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegeben. In dem kalten Wasser sind die Schwefelsäure, das Wasser und das überschüssige Methanol und die geringe nicht umgesetzte Salicylsäureportion gut löslich. Salicylsäuremethylester sammelt sich aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser und seiner größeren Dichte als Wasser unterhalb der Wasserschicht. Die Zugabe der Calciumchloridkörner dient zum Trocknen des Esters. Calciumchlorid bindet Wasser. Die Siedetemperatur bestätigt, dass Salicylsäuremethylester als Reaktionsprodukt gewonnen worden ist.

6.2 Reaktionsgleichung:

6.3

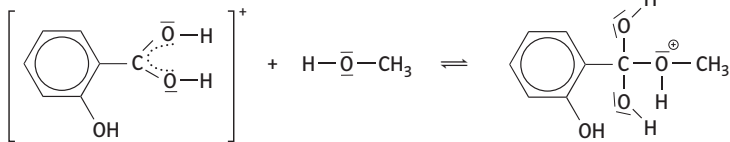
1. Reaktionsschritt:



Salicylsäure

Kation 1 (formal)

2. Reaktionsschritt:

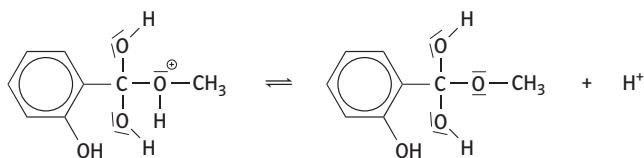


Kation 1 (real)

Methanol

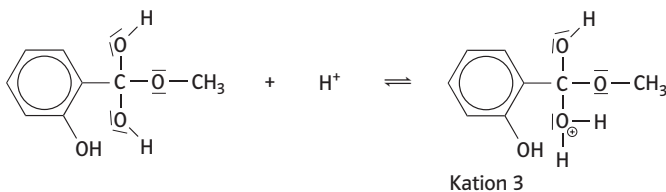
Kation 2

3. Reaktionsschritt:



Kation 2

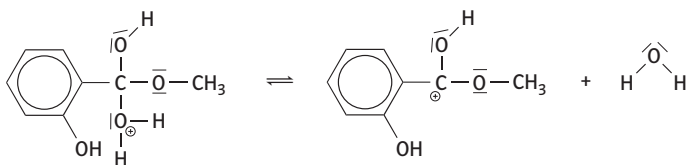
4. Reaktionsschritt:



Kation 3

Kation 4

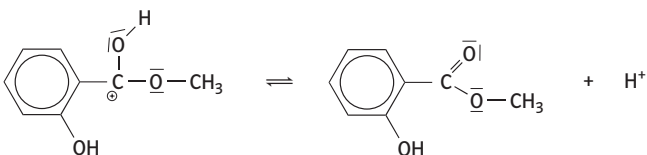
5. Reaktionsschritt:



Kation 3

Kation 4

6. Reaktionsschritt:



Kation 4

Salicylsäuremethylester

1. *Reaktionsschritt*: Das Carbonyl-Sauerstoffatom der Salicylsäure wird von der als Katalysator zugegebenen Schwefelsäure protoniert.

2. *Reaktionsschritt:* Das Kation 1 ist symmetrisch aufgebaut; es weist zwei gleich lange C-O-Bindungen auf. Zwei bindende Elektronen sind delokalisiert und das Kohlenstoffatom der Carboxygruppe ist stark positiviert. Dies erleichtert den nucleophilen Angriff des des Methanolmoleküls und die Bildung des Kations 2.

3. *Reaktionsschritt:* Das Kation 2 gibt im nächsten Schritt ein Proton ab, wodurch der Katalysator wieder gebildet wird. Gleichzeitig ist damit die Addition des Alkoholmoleküls abgeschlossen. Vorläufiges Ergebnis ist ein Molekül, das zwei Hydroxygruppen an einem Kohlenstoffatom aufweist. Derartige Moleküle sind nicht stabil.

4. *Reaktionsschritt:* Eine dieser beiden Hydroxygruppen wird protoniert. Reaktionsschritt 3 und 4 verlaufen wahrscheinlich eher gleichzeitig, d. h., aus dem Kation 2 entsteht das Kation 3.

5. *Reaktionsschritt:* Im Kation 3 ist ein Wassermolekül als Abgangsgruppe vorhanden; es spaltet sich ab.

6. *Reaktionsschritt:* Das Kation 4 spaltet ein Proton ab. Aus dem Kation 4 ist damit ein Salicylsäuremethylestermolekül entstanden. Die Kondensationsreaktion ist abgeschlossen.

6.4 Das Salicylsäuremolekül besteht aus einem Benzolring (Phenylring), einer Hydroxygruppe und einer Carboxygruppe. Das Methanolmolekül ist aus einer Methylgruppe und einer Hydroxygruppe aufgebaut. Das Molekül des Salicylsäuremethylesters besteht aus einem Benzolring (Phenylring), einer Hydroxygruppe und einer Estergruppe.

Methanol ist in jedem Verhältnis in Wasser löslich, weil der Einfluss der polaren Hydroxygruppe auf die Methanolmoleküle groß ist. Die Methanolmoleküle können mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken ausbilden. Auch in Ethanol löst sich Methanol in jedem Verhältnis; auch hier werden zwischen den unterschiedlichen Alkoholmolekülen Wasserstoffbrücken ausgebildet. Außerdem wirken zwischen den Methyl- und Ethylgruppen Van-der-Waals-Kräfte.

Salicylsäure und Salicylsäuremethylester lösen sich in Wasser nur wenig, weil der unpolare Anteil ihrer Moleküle im Vergleich zum polaren Anteil relativ groß ist. Salicylsäure löst sich etwas besser als Salicylsäuremethylester, da ihre Carboxygruppe mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken ausbilden kann. In Ethanol sind beide Stoffe gut löslich, da zwischen der Ethylgruppe des Ethanols und dem unpolaren Teil der aromatischen Moleküle Van-der-Waals-Kräfte wirken.

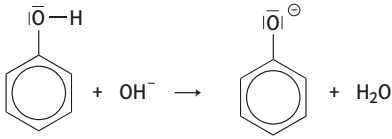
Die Schmelztemperatur der Stoffe wird durch die Anordnung der Moleküle im Gitter und den zwischen den Molekülen wirksamen Anziehungskräften bestimmt. Die Siedetemperatur der Stoffe wird durch die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte bestimmt.

Methanol hat die niedrigste Schmelz- und Siedetemperatur, obwohl die Methanolmoleküle untereinander sehr gut Wasserstoffbrücken ausbilden können. Allerdings sind die Van-der-Waals-Kräfte wegen der kleinen Methylgruppe schwach. Zwischen den Salicylsäuremolekülen wirken Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken. Die Van-der-Waals-Kräfte sind auf den Benzolring (Phenylring), die Wasserstoffbrücken auf die Hydroxy- und die Carboxygruppe zurückzuführen. Eventuell wirken zwischen den Salicylsäuremolekülen auch Dipol-Dipol-Kräfte. Zwischen den Salicylsäuremethylestermolekülen können Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Kräfte wirken. Die Van-der-Waals-Kräfte sind wiederum im Wesentlichen auf den Benzolring (Phenylring) zurückzuführen. Über die Hydroxygruppe können Wasserstoffbrücken gebildet werden, über die Carbonylgruppe der Estergruppierung können Dipol-Dipol-Kräfte wirken.

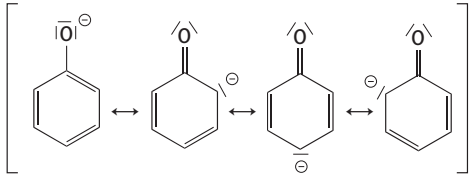
Zwischen den Salicylsäuremolekülen sind mehr Wasserstoffbrücken möglich als zwischen den Salicylsäuremethylestermolekülen. Deshalb hat Salicylsäure eine deutlich höhere Schmelztemperatur als Salicylsäuremethylester. Das Gleiche gilt für die Siedetemperatur. Bei der Angabe der Siedetemperatur der Salicylsäure ist die Angabe des Druckes zu beachten. Die Siedetemperatur ist für einen Druck von 27 hPa angegeben, dieser liegt weiter unter dem Normdruck (1013 hPa). Offensichtlich sind die Anziehungskräfte zwischen den Salicylsäuremolekülen so groß, dass die Salicylsäure sich beim Erhitzen unter Normdruck vor Erreichen einer Siedetemperatur zersetzt.

A7

7.1 In alkalischer Lösung reagiert Phenol zum Phenolat:

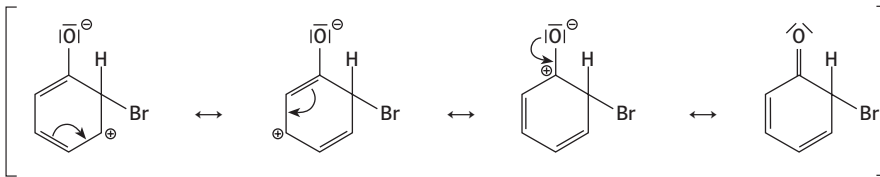


7.2 Das negativ geladene Sauerstoffatom übt einen +M-Effekt aus. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms tritt in Wechselwirkung mit dem delokalisierten Ringelektronensystem des Benzolrings, wodurch die Elektronendichte im Ring erhöht wird. Dies erleichtert einen elektrophilen Angriff, sodass die elektrophile Substitution auch ohne Katalysator ablaufen kann. Vergleicht man die Grenzformeln des Phenolations, so fällt auf, dass in den Ringpositionen 2, 6 (ortho-Stellungen) und 4 (para-Stellung) eine negative Ladung auftritt. Ein elektrophiles Teilchen wird bevorzugt an diesen Positionen angreifen:

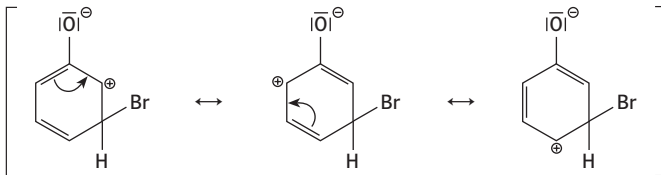


7.3 Das negativ geladene Sauerstoffatom übt einen +M-Effekt aus. Es ist also ein Substituent 1. Ordnung und damit ortho/para-dirigierend. Die Grenzformeln der Carbokationen für mögliche Zweitsubstitutionen zeigen, dass bei Zweitsubstitution in ortho- oder para-Stellung eine Grenzformel formuliert werden kann, in der das Sauerstoffatom die positive Ladung übernommen hat. Dies bedeutet, dass die positive Ladung über den Ring hinaus und damit über einen größeren Raum delokalisiert ist. Die Zweitsubstitution in ortho- bzw. para-Stellung führt damit zu einem stabileren Carbokation als die Zweitsubstitution in meta-Stellung.

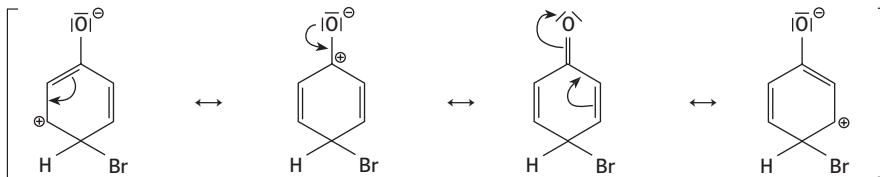
Zweitsubstitution in ortho-Stellung:



Zweitsubstitution in meta-Stellung:

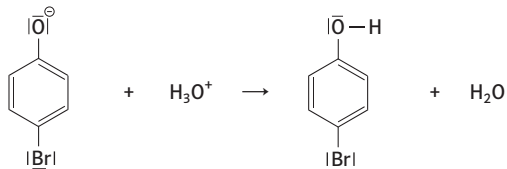
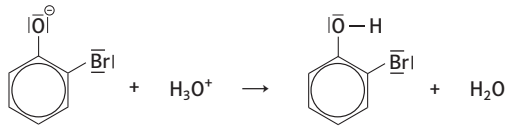


Zweitsubstitution in para-Stellung:



7.4 Man gibt eine Säure zu, z. B. verd. Schwefelsäure.

In saurer Lösung reagiert ortho- bzw. para-Bromphenolat zu ortho- bzw. para-Bromphenol:



Ortho- und para-Bromphenol sind (wie Phenol) schwache Säuren, sodass sie nur in alkalischer Lösung hauptsächlich als Bromphenolate vorliegen.